

51

GAO

Int. Cl.:

B 01 j, 17/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 g, 17/06

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2147 514

Aktenzeichen: P 21 47 514.9

Anmeldetag: 23. September 1971

Offenlegungstag: 30. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 26. September 1970

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 7014206

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung stabförmiger Einkristalle aus schmelzbarem Halbleitermaterial und Produkte aus einem solchen Einkristall

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG: David, G. M., Patentassessor, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Kock, Arie Jan Rudolf de, Eindhoven (Niederlande)

DT 2147514

ORIGINAL INSPECTED

3.72 209 814/1504

19/80

PHN 5174  
Va/IvM

**GUNTHER M. DAVID**

Patentassessor

Anmelder: N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Akte: PHN 5174

Anmeldung vom: 22.9.1977

2147514

"Verfahren zur Herstellung stabförmiger Einkristalle aus schmelzbarem Halbleitermaterial und Produkte aus einem solchen Einkristall.

--- --

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung stabförmiger versetzungsfreier Einkristalle aus schmelzbarem Halbleitermaterial, insbesondere zur Herstellung eines stabförmigen versetzungsfreien Einkristalls aus Silicium. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf einen durch dieses Verfahren hergestellten Einkristall und auf eine Halbleiteranordnung, insbesondere eine photoempfindliche Auftreffplatte, mit einkristallinem Halbleitermaterial aus einem durch dieses

209814/1504

Verfahren hergestellten Einkristall.

Bei der Herstellung von Einkristallen aus schmelzbarem Halbleitermaterial durch gerichtete Erstarrung werden nicht nur möglichst geringe Konzentrationen an unerwünschten Verunreinigungen, die die Halbleitereigenschaften des Kristalls beeinflussen können, sondern wird auch eine hohe Kristallperfektion angestrebt, d.h., dass möglichst wenig Abweichungen von einer perfekten Ordnung der Atome in dem Kristall auftreten.

Was die Verunreinigungselemente anbelangt: der grösste Einfluss wird von denjenigen Elementen ausgeübt, die im Halbleitermaterial als Donator oder als Akzeptor oder als Rekombinationszentrum wirken. Es gibt aber auch Elemente, von denen angenommen wurde, dass sie im allgemeinen die Leitungseigenschaften von Halbleitermaterial nur in geringem Masse beeinflussen.

In bezug auf Störungen im Aufbau des Kristallgitters in einem Halbleitereinkristall wurde den sogenannten Versetzungen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Kristallversetzungen sind Störungen im Kristallgitter, die sich linienförmig im Kristall fortsetzen. Sie können in dem aus der Schmelze kristallisierenden Material wachsen. Sie können zu der Oberfläche des

Kristalls auswachsen und dort enden. Sie haben im allgemeinen einen verhältnismässig geradlinigen Verlauf, aber können örtlich verhältnismässig abrupt ihre Richtung ändern.

Längs derartiger Versetzungen können sich unerwünschte Verunreinigungen anhäufen, wodurch örtlich die elektrischen Eigenschaften geändert werden. Wenn z.B. eine derartige Kristallversetzung einen pn-Uebergang schneidet, kann örtlich ein erhöhter Leckstrom oder gegebenenfalls eine herabgesetzte Durchschlagsspannung auftreten.

Ferner ist es bei der Herstellung von Halbleiteranordnungen oft erwünscht, eine Halbleiteroberfläche genau flach abzuätzen. Das Vorhandensein von Versetzungen kann bei Verwendung von einigen langsam wirkenden Aetzmitteln örtlich ein beschleunigtes Abätzen veranlassen, wobei sogenannte Aetzgruben gebildet werden. Auf die letztere Erscheinung gründen sich Verfahren zur Sichtbarmachung von Versetzungen an der Oberfläche.

Insbesondere werden zu diesem Zweck anisotrope Aetzmittel verwendet, d.h. Aetzmittel, die in bestimmten kristallographischen Vorzugsrichtungen langsamer als in Richtungen mit anderen kristallographischen Orientierungen

ätzen.

Im Inneren eines Halbleiterkristalls, der z.B. aus Silicium oder Germanium besteht, kann zum Nachweisen von Versetzungen die vorerwähnte Eigenschaft von Versetzungen, dass sie Anhäufungen gewisser Verunreinigungen induzieren, benutzt werden. Bei Anwendung eines bei verhältnismässig niedriger Temperatur diffundierenden Metalls, das sich in erheblichem Masse längs Versetzungen anhäuft, wie z.B. Kupfer in Germanium oder Silicium, können die Versetzungen mit Hilfe von Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge unterhalb der Absorptionsgrenze des Halbleitermaterials sichtbar gemacht werden. Auch können Versetzungen mit Hilfe von Röntgenstrahlung sichtbar gemacht werden, ohne dass das Einführen einer besonderen Verunreinigung erforderlich ist. Dieses Verfahren gründet sich auf abweichende Röntgendiffraktion bei örtlichen Störungen im Kristallgitter.

Inzwischen sind Verfahren bekannt geworden, durch die völlig versetzungsfreie Kristalle hergestellt werden können. Dabei hat man bereits an derartige thermische Bedingungen gedacht, z.B. beim Aufziehen eines Kristalls oder beim tiegelfreien Zonenschmelzen, dass praktisch kein radialer Temperaturgradient in zu der Anwachsrichtung des tafelförmigen Kristalls senkrechten

Richtungen vorhanden ist; dies wird z.B. dadurch erzielt, dass seitliche Strahlung kompensiert wird. Ferner wurde an eine sehr gleichmässige Kühlung gedacht. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die bereits vorhandenen Versetzungen auch unter diesen Bedingungen weiterwachsen können. Es kann von einem versetzungsfreien Keimkristall ausgegangen werden, aber die starken Temperaturänderungen, die auftreten, wenn der Keimkristall mit der Schmelze in Berührung gebracht wird, können derart grosse mechanische Spannungen erzeugen, dass sich Versetzungen bilden. Das Abschmelzen desjenigen Teiles des Keimkristalls, in dem sich diese Versetzungen gebildet haben, ist im allgemeinen nicht genügend, um ein versetzungsfreies Ausgangsmaterial zu erhalten, weil diese neuen Versetzungen in die angrenzenden Teile des Keimkristalls hineinwachsen, die bei diesem Abschmelzen angeheizt werden. Bei der Kristallisation nach diesem Abschmelzen können diese Versetzungen in dem anwachsenden Kristallmaterial weiterwachsen. Grundsätzlich kann aber durch vorsichtige Vorerhitzung die Bildung derartiger Versetzungen verhindert werden.

Ferner wurde gefunden, dass, wenn der anwachsende Teil des Kristallmaterials einmal frei von Versetzungen ist, die Bildung neuer Versetzungen im

anwachsenden Material sich leicht verhindern lässt; ohne dass besonders kritische Wachsbedingungen gewählt werden. Es sind nun Verfahren bekannt, bei denen das Weiterwachsen der in Keimkristall vorhandenen oder gebildeten Versetzungen derart beschränkt wird, dass schliesslich ein versetzungsfreier Anwuchs erhalten wird, wonach die Wachsbedingungen mit grösserer Freiheit geändert werden können, ohne dass neue Versetzungen auftreten. Zu diesem Zweck lässt man den Keimkristall mit einem geringen Durchmesser anwachsen, wodurch vorhandene oder gebildete Versetzungen leichter in seitlicher Richtung an die Kristalloberfläche gelangen können, wobei ihr Weiterwachsen in der Längsrichtung des anwachsenden Kristalls gestoppt wird. Wenn in dem dünnen anwachsenden Teil die Versetzungen verschwunden sind, kann mit allmählich grösseren Durchmessern angewachsen werden, ohne dass sich neue Versetzungen bilden.

Neben den hier genannten Versetzungen, die sich linear in einem Kristall fortsetzen, können Störungen in dem regelmässigen Gitteraufbau der Atome in einem Kristall vorhanden sein, die von anderer Art sind. So kann örtlich im Kristallgitter ein Atom fehlen. Ein solcher Gitterfehler wird als "Leerstell" bezeichnet. Die Gleichgewichtskonzentration derartiger Leerstellen in einem Kristallgitter ist thermodynamisch

bedingt, gewissermassen vergleichbar mit der Löslichkeit eines Fremdatoms. So gibt es eine maximalen Löslichkeit von Leerstellen bei einer bestimmten Temperatur. Die Löslichkeit ist gross bei hohen Temperaturen und nimmt bei niedrigeren Temperaturen ab. Ferner können sich Leerstellen grundsätzlich durch den Kristall bewegen, wobei, gleich wie bei der Diffusion von Fremdatomen, von Diffusionserscheinungen die Rede ist. Es dürfte einleuchten, dass diese Diffusionserscheinungen auch temperaturabhängig sind, und es lässt sich erwarten, dass die Diffusionsgeschwindigkeit bei Herabsetzung der Temperatur abnehmen wird. Der Einfluss von Leerstellen auf die Leitungseigenschaften von Halbleitereinkristallen kann sehr verschieden sein. Bei Kristallen elementarer Halbleiter, wie Germanium oder silicium, lässt sich ein wesentlicher direkter Einfluss vereinzelt im Kristallgitter auftretender Leerstellen auf die elektrischen Eigenschaften nicht nachweisen. Es wurde wohl gefunden, dass Anhäufungen von Verunreinigungen, wie Kupfer in Silicium oder Germanium, nicht nur an den Stellen von Versetzungen sondern auch an mehreren beliebig über das Kristallgitterverteilten Stellen auftreten können, und zwar insb sondere in einem Kristall



oder Kristallteil, der frei von Versetzungen ist. Derartige Anhäufungen wurden dem Vorhandensein von Anhäufungen, sogenannten "Konglomeraten", von Leerstellen zugeschrieben. Diese Leerstellenkonglomeraten bewirkten, dass bei einer anisotropen Aetzbehandlung einer Oberfläche eines versetzungsfreien Kristalls Aetzgruben gebildet wurden, die mit einem optischen Mikroskop sichtbar waren. Diese Leerstellenkonglomeraten würden sich dadurch bilden, dass während der Auskristallisation bei abnehmender Temperatur die Löslichkeit von Leerstellen derart stark abnehmen würde, dass diese Leerstellen örtlich im Kristall präzipitieren würden. Insbesondere bei der Herstellung versetzungsfreier Siliciumkristalle, wobei an dem Keimkristall zunächst ein sehr dünner Teil angewachsen wurde, wurden viele solcher Konglomeraten gefunden. Um einen dünnen Anwuchs am Kristall zu erzielen, wurden nämlich Ziehgeschwindigkeiten verwendet, bei denen das auskristallisierte Material schnell abkühlte. Es wurde denn auch vorgeschlagen, dass in weiter anwachsendem versetzungsfreiem Material die Konzentration solcher Konglomeraten durch niedrige Anwuchsgeschwindigkeiten, gegebenenfalls in Verbindung mit einer geeigneten Nacherhitzung, herabgesetzt werden könnte, indem die Leerstellen dann rechtzeitig bei

Abnahme der Löslichkeit infolge dieser gleichmässigen Abkühlung zu der Oberfläche diffundieren können.

Es wurde nun gefunden, dass derartige Leerstellenkonglomeraten im Kristall ähnliche Nachteile wie Versetzungen aufweisen können. So wurde gefunden, dass in einer Silicium-Auftreffplatte mit einem Mosaikplanarer Dioden in einem versetzungsfreien Siliciumkristall noch örtlich Dioden mit einem zu hohen Leckstrom vorhanden sind. Wenn beim Betrieb einer derartigen Auftreffplatte in einer Aufnahmeröhre das daraus stammende Signal in einer Bildröhre in ein Bild umgewandelt wird, wird, wenn die Auftreffplatte in der Bildaufnahmeröhre nicht beleuchtet wird, in dem mittels der Bildröhre erhaltenen Bild eine Anzahl vereinzelter weisser Punkte in einem schwarzen Feld sichtbar; diese weissen Punkte entsprechen der Lage der Dioden mit hohem Leckstrom in der Silicium-Auftreffplatte. Die Topographie dieser weissen Punkte ist der Topographie von Aetzgruben bei einer mit Halfe einer anisotropen Aetzbehandlung erhaltenen Oberfläche versetzungsfreier Siliciumkristalle analog.

Die Erfindung bezweckt, ein Verfahren zur Herstellung versetzungsfreier Halbleiter-Einkristalle durch gerichtetes Anwachsen aus einer Schmelze zu

schaffen, bei dem die Bildung derartiger oben als Konglomeraten bezeichneter Zentren im Kristall gehemmt wird und insbesondere versetzungsfreie und konglomeratenfreie Kristalle erhalten werden. Unter "konglomeratenfrei" ist hier die Abwesenheit von Konglomeraten zu verstehen, die mit Hilfe einer anisotropen Aetzbehandlung sichtbar gemacht werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegen die folgenden Erwägungen zugrunde: Muttmasslich werden sich Leerstellen nicht so schnell zu Konglomeraten vereinigen, ohne dass örtlich Kerne vorhanden sind, die die Neigung haben, Leerstellen zu binden. Es ist wahrscheinlich, dass Leerstellen eine hohe Beweglichkeit haben können. Es ist z.B. bereits bekannt, dass die Wanderungsenergie punktförmiger Fehlstellen in einem Siliciumgitter äusserst niedrig sein kann (etwa 0,2 bis 0,3 eV). Dies würde bedeuten, dass derartige Leerstellen in Silicium sogar bei Zimmertemperatur noch beweglich sind. Es kann denn auch angenommen werden, dass bei verhältnismässig schneller Abkühlung die Konzentration genügend schnell durch Wanderung der Leerstellen zu der Kristalloberfläche herabgesetzt werden kann.

Es wird nun angenommen, dass bei der Bildung

von Zentren zum Anziehen von Leerstellen zu Konglomeraten Fremdatome eine Rolle spielen. Die Leerstellenkonglomeraten treten aber auch auf, wenn das Ausgangsmaterial und der Kristallisationsvorgang sehr strengen Reinheitsanforderungen entsprechen. Sogar wenn durch tiegelfreies Zonenschmelzen hochgereinigtes Silicium als Ausgangsmaterial verwendet und der Kristallisationsvorgang gleichfalls durch tiegelfreies Zonenschmelzen in einer sehr reinen Atmosphäre, z.B. aus hochgereinigtem Argon, durchgeführt wird, während ferner dem Auftreten von Versetzungen entgegengewirkt wird, werden die hier erwähnten Leerstellenkonglomeraten dennoch gefunden. Es wird ferner angenommen, dass bei der Bildung der Kerne für Leerstellenkonglomeraten Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt. Sauerstoff gehört zu denjenigen Verunreinigungen, von denen angenommen wurde, dass ihr Einfluss auf die Leitungseigenschaften des Halbleitermaterials, insbesondere von Germanium und Silicium, im allgemeinen nur gering war, während deren Vorhandensein im Halbleitermaterial sich schwer feststellen lässt. Wegen der vielen Möglichkeiten einer Einführung von Sauerstoff über die Atmosphäre oder über sauerstoffhaltiges Material in die Behandlungsapparatur, z.B. inen Quarzti gel, ist die Gefahr einer Verun-

reinigung des Halbleitermaterials durch Sauerstoff aber gross, während ausserdem das Halbleitermaterial eine grosse Affinität für Sauerstoff haben kann, stellte sich aber heraus, dass ein hoher Sauerstoffgehalt einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften eines Halbleiterkristalls ausüben konnte. So wurde gefunden, dass bei einer Sauerstoffkonzentration von etwa  $10^{18}$  Atomen/cm<sup>3</sup> in Silicium sich die Leitungseigenschaften nach Wärmebehandlungen ändern können. Der Sauerstoffgehalt wurde dabei mit Hilfe des Infrarotabsorptionsbandes von Silicium bei einer Wellenlänge von 9  $\mu$ m bestimmt, welche Wellenlänge den Silicium-Sauerstoffbindungen im Kristall zugeschrieben wird. Es war bekannt, den Sauerstoffgehalt in einem Siliciumkristall derart niedrig zu halten, dass der Sauerstoff nicht mehr mit Hilfe des 9  $\mu$ m-Absorptionsbandes detektiert werden konnte. Dies war der Fall, wenn gesichert wurde, dass in einer sauerstofffreien Umgebung kristallisiert wurde und dass die Schmelze ausser Berührung mit einer sauerstoffhaltigen Wand, z.B. einer Querswand, gehalten wurde. Derartige Kristalle wurden durch tiegelfreies Zonenschmelzen im Vakuum, in sauerstofffreiem Argon oder in Wasserstoff erhalten. In bezug auf die sauerstoffbeseitigende Wirkung liess

sich zwischen diesen Atmosphären kein Unterschied feststellen. Es wurde wohlgefunden, dass Wasserstoff derart gut in geschmolzenem Silicium löslich war (wobei die Löslichkeit in festem Silicium viel geringer war), dass bei schneller Kristallisation Hohlräume im Siliciumkristall gebildet werden konnten, die mit Hilfe einer Infrarotkamera sichtbar gemacht werden konnten.

Es stellt sich heraus, dass trotzdem Leerstellenkonglomeraten in einem Material auftreten, in dem Sauerstoff sich durch das obenbeschriebene Infrarot-Absorptionsverfahren nicht mehr nachweisen lässt; dieses Verfahren ist aber nicht derart genau, dass Konzentrationen unterhalb etwa  $5 \times 10^{16}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> in einkristallinem Silicium ohne weiteres nachgewiesen werden können. Es wird nun angenommen, dass die Kerne, in denen sich die Leerstellen zu Konglomeraten vereinigen könnten, aus Komplexen von Leerstellen und Sauerstoff, z.B. einer Leerstelle mit n Sauerstoffatomen, bestehen, wobei n grösser als 2 ist. Der Erfindung liegt weiter die Erkenntnis zugrunde, dass ein solcher Komplex erst unterhalb einer bestimmten Temperatur (wahrscheinlich auch noch abhängig von der Anzahl von Sauerstoffatomen pro Komplex) stabil ist.

Weiter gründet sich die Erfindung auf die Erwägung, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung solcher Komplexe durch Anwendung einer Reaktion zwischen Sauerstoff und einer anderen Verunreinigung verringert werden kann, welche Reaktion mit der Reaktion zur obenerwähnten Komplexbildung konkurriert und die Anzahl für die Bildung des Komplexes verfügbarer Sauerstoffatome verringert. Eine weitere Erwägung, die zu dem Verfahren nach der Erfindung geführt hat, ist die, dass das kristallisierte Material den Temperaturbereich von der oberen Stabilitätsgrenze der Sauerstoff-Leerstellen-Komplexe bis zu der Grenze, unterhalb deren Sauerstoff keine angemessene Laufzeit in dem Halbleitermaterial hat, in einer kurzen Zeitspanne durchlaufen muss, damit die Wahrscheinlichkeit einer Vereinigung verbleibender ungebundener Sauerstoffatome gering gehalten wird.

Gemäss einem Merkmal der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus schmelzbarem Halbleitermaterial, insbesondere Silicium oder Germanium, mit einem stabförmigen versetzungsfreien Teil mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch gerichtete Erstarrung aus einer Schmelz des Halbleitermaterials in einer praktisch sauerstofffreien

Atmosphäre dadurch gekennzeichnet, dass neben der Anwendung von Massnahmen zur Vermeidung von Versetzungen beim Anwachsen des stabförmigen Kristallteiles mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch Anwendung einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre in Verbindung mit einer genügend hohen Kristallwachsgeschwindigkeit der Bildung von Leerstellen-Sauerstoff-Komplexen, die als Keimungskerne bei der Bildung von Leerstellenanhäufungen wirken, derart unterdrückt wird, dass der anwachsende stabförmige dislokationsfreie Kristallteil konglomeratenfrei ist. Der Wasserstoff und die Leerstellen können dabei noch eine genügende Beweglichkeit haben, um aus dem Kristall in derartigem Masse auszudiffundieren, dass die Bildung von Anhäufungen von Wasserstoffatomen, die gegebenenfalls durch die zusätzliche Wirkung der Leerstellen gebildet werden könnten, nicht zu befürchten ist.

Gemäss einem weiteren Merkmal der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus Silicium mit einem stabförmigen, versetzungsfreien Teil mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch gerichtete Erstarrung aus einer Siliciumschmelze in ein r praktisch sau rstoffr i n Atmosphäre unter V rwhdung von Massnahmen zur Vermeidung von Versetzungen



beim Anwachsen des stabförmigen Kristallteiles mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Atmosphäre Wasserstoff enthält und dass zum Anwachsen des versetzungsfreien stabförmigen Kristallteiles eine Verschiebungsgeschwindigkeit des anwachsenden Kristalls in bezug auf die Schmelze von mehr als 2 mm/min, vorzugsweise mindestens 2,5 mm/min und in der Praxis vorzugsweise nicht höher als 15 mm/min, verwendet wird. Für den Wasserstoff in der verwendeten Atmosphäre wird z.B. ein (Partial)Druck von mindestens 0,02 Atm. gewählt. In der Praxis wird vorzugsweise eine Gasatmosphäre verwendet, deren (Partial)Wasserstoffdruck zwischen 0,05 und 0,3 Atm. liegt. Dabei wird bemerkt, dass zum Erhalten eines konglomeratenfreien Materials auch ein höherer Wasserstoffdruck, z.B. gleich dem atmosphärischen Druck, angewandt werden kann. Bekanntlich kann das Vorhandensein einer grossen Wasserstoffmenge aber starke Konvektionsströmungen in der Atmosphäre rings um den Kristall veranlassen, wodurch eine hohe Oberflächenkühlung auftreten kann, wobei die Gefahr starker Schwankungen in dieser Kühlung und einer ungleichmässigen Erstarrungsfront besteht, während ausserdem die Gefahr des Auftretens anderer unerwünschter Erscheinungen, wie z.B. einer starken Schwankung in den

Konzentrationen zugesetzter gewünschter Dotierungen zum Erhalten eines bestimmten Leitfähigkeitstyps und einer bestimmten Leitfähigkeit, und möglicherweise sogar die Gefahr vor Bildung von Versetzungen besteht. Es können Mittel, z.B. strahlungsreflektierende Oberflächen und/oder Nacherhitzer, vorgesehen werden, durch die das Auftreten eines zu starken radialen Temperaturgradienten verhindert wird, während auch Mittel angewandt werden können, durch die die Gaszirkulation herabgesetzt wird, welche Mittel z.B. durch Schirme in dem Wege der infolge Konvektion strömenden Gases gebildet werden. Durch diese Mittel, oder auf andere Weise, kann das Gas, das längs des Anwuchses fließt, auch vorerhitzt werden. Die Gasatmosphäre kann völlig aus Wasserstoff bestehen, aber auch kann ein anderes Gas, z.B. ein Edelgas oder ein anderes indifferentes Gas, zugemischt werden. Vorzugsweise werden genügende Mengen eines solchen anderen Gases zugemischt, um einen Gesamtgasdruck von etwa 1 Atm. zu erhalten, z.B. ein Gasgemisch mit etwa atmosphärischem Druck, das aus Argon mit mindestens 5% Wasserstoff besteht.

Es ist einleuchtend, dass beim Durchführen der Kristallisation die Einführung von Sauerstoff

möglichst vermieden werden soll. Bei Anwendung eines Verfahrens zum Aufziehen von Kristallen aus einer in einem Tiegel befindlichen Schmelze ist es wichtig, dass die Aufnahme von Sauerstoff aus der Tiegelfwand gering bleibt. Bei einem hochschmelzenden Material, wie Silicium, wobei eine Tiegelfwand aus Siliciumdioxid üblich war, wird vorzugsweise die Anwendung derartiger Oxyde in Berührung mit der Schmelze vermieden. Auch andere Tiegelmateriale können bei Silicium die Einführung unerwünschter Verunreinigungen veranlassen. Vorzugsweise wird daher insbesondere bei Silicium für die Kristallisation ein tiegelloses Verfahren, z.B. tiegelfreies Zonenschmelzen, angewandt. Um den Anwuchs versetzungsfrei zu machen, wird vorzugsweise von dem Keimkristall an zunächst mit einem Durchmesser von weniger als 1 cm, z.B. von höchstens 5 mm, mit einer Geschwindigkeit von mindestens 10 mm/min angewachsen, wonach der Durchmesser vergrößert wird. Dabei sei bemerkt, dass dieser dünne Anwuchs dazu dient, das Weiterwachsen von Versetzungen zu beschränken, so dass schliesslich ein versetzungsfreier Anwuchs erhalten wird. Dabei ist es nicht notwendig, dass dieser dünn angewachsene Teil auch konglomeratenfrei ist. In dieser Stufe des Anwachsens kann der Einfachheit halber in der

umgebenden Atmosphäre bereits Wasserstoff verwendet werden, aber dies ist nicht erforderlich. Der Wasserstoff kann nämlich auch später zugesetzt werden, z.B. erst wenn mit dem gewünschten Stabdurchmesser angewachsen wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin einen versetzungsfreien Einkristall aus schmelzbarem Halbleitermaterial, der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten ist, und ausserdem eine Halbleiteranordnung, insbesondere eine photoempfindliche Auftreffplatte, mit einkristallinem Halbleitermaterial aus einem derartigen versetzungsfreien Einkristall nach der Erfindung.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand der beiliegenden Zeichnung näher erläutert, deren einzige Figur schematisch eine Seitenansicht einer Stufe in der Herstellung eines Kristalls aus schmelzbarem Halbleitermaterial durch tiegelfreies Zonenschmelzen zeigt.

In der Figur bezeichnet 1 einen stabförmigen Körper aus polykristallinem Silicium, der senkrecht angeordnet und auf der Unterseite in einen Halter 2 gefasst ist, der mit Hilfe einer senkrechten Achse 12 mit Antriebsvorrichtungen (nicht dargestellt) verbunden ist, durch die der Stab 1 in senkrechter Richtung bewegt und um seine Achse gedreht werden kann. Der Stab 1

ist durch tiegelfreies Zonenschmelzen gereinigt, wobei insbesondere in der letzten Stufe eine sauerstofffreie Argonatmosphäre angewandt ist. Der Stab 1, der das Ausgangsmaterial für die Herstellung eines Silicium-Einkristalls bildet, hat einen Durchmesser von 25 mm und eine ursprüngliche Länge von z.B. etwa 40 cm. Oberhalb des Stabes 1 und coaxial mit diesem Stab ist ein stabförmiger aus Silicium bestehender Keimkristall 3 mit einer Länge von 5 cm und einem Durchmesser von 8 mm auf der Oberseite an einem Halter 4 befestigt, der mit Hilfe einer senkrechten Achse 14 in senkrechter Richtung bewegt und mit Hilfe nicht dargestellter Antriebsvorrichtungen um seine Achse gedreht werden kann. Die senkrechten und drehenden Bewegungen der Halter 2 und 4 können derart eingestellt werden, dass sie voneinander verschieden sind. Das Ganze befindet sich in einem gegen die Aussenluft verschlossenen Kammer 10, in der eine gewünschte Atmosphäre mit Hilfe eines Gaszufuhrkanals 11 und eines Gasabfuhrkanals 13 eingestellt werden kann. Die Achsen 12 und 14 sind in an sich bekannter Weise bewegbar und gasdicht durch die Unterseite, bzw. die Oberseite der Kammer 10 hindurchgeführt (nicht dargestellt). Innerhalb der Kammer 10 ist ferner eine wassergekühlte Hochfrequenzspule 5 angebracht, die von einem Hoch-

frequenzgenerator 15 gespeist werden kann. Die Hochfrequenzspule 5 besteht aus einer einzigen Windung mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Breite von 4 mm. Die ringförmige Hochfrequenzspule 5 ist waagerecht, coaxial mit den Stäben 1 und 3 angeordnet.

Zum Anwachsen eines einkristallinen Siliciumstabes wird nun wie folgt Verfahren: Die Kammer 10 wird zunächst evakuiert und dann wird Gas mit etwa atmosphärischem Druck über die Zu- und Abfuhr 11 bzw. 13 hindurchgeführt. Das Gas besteht aus feuchtfreiem und sauerstofffreiem Argon mit 10% mit Hilfe von Palladium gereinigtem Wasserstoff. Das Gas wird z.B. mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter/min hindurchgeführt. Es sei dabei bemerkt, dass es auch möglich ist, die Zu- und Abfuhrrohre 11 bzw. 13 abzuschliessen, nachdem die Kammer mit dem Gasgemisch ausgefüllt worden ist. Auf der Oberseite des Stabes 1 muss nun eine Siliciumschmelze durch Hochfrequenzinduktion gebildet werden. Gegebenenfalls nach einer in bekannter Weise durchgeführten Anheizung zum Erhöhen der Leitfähigkeit des Siliciums wird das obere Ende des Stabes derart in dem Feld der Hochfrequenzspule angeordnet, dass dort durch induktive Erhitzung ein

geschmolzene Zone gebildet wird, die infolge ihrer hohen Oberflächenspannung nicht am Stab 1 entlang nach unten fließen kann. Der Stab 1 wird dabei z.B. mit einer Geschwindigkeit von 25 Umdrehungen/min um seine Achse gedreht.

Der Keimkristall 3 wird nun allmählich herabbewegt, so dass er teilweise durch Einkopplung des Hochfrequenzfeldes und teilweise durch Anstrahlen der gebildeten Schmelze vorerhitzt wird. Der vorerhitzte Kristall wird dann vorsichtig mit der Schmelze in Berührung gebracht und das untere Ende wird geschmolzen. Dann wird mit einer Geschwindigkeit von 15 mm/min aufgezogen, wobei an dem Keimkristall 3 ein aus der Schmelze 6 gezogener stabförmiger Teil 7 mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm anwächst. Sowohl während der abwärts gerichteten Bewegung des Keimkristalls zum Eintauchen in die Schmelze als auch danach beim Aufziehen wird der Keimkristall mit einer Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen/min. in einer der Drehrichtung des Stabes 1 entgegengesetzten Richtung um seine Achse gedreht. Während dieses ganzen Aufziehvorgangs wird der Stab allmählich hinaufbewegt, derart, dass er allmählich abschmilzt, damit in der

geschmolzenen Zone 6 das aus der Schmelze aufgezogene Material ergänzt wird. Nachdem der Stabteil 7 eine Länge von etwa 5 cm erhalten hat, werden die Aufziehgeschwindigkeit und die zugeführte Hochfrequenzleistung herabgesetzt, wobei der Durchmesser des anwachsenden Materials allmählich vergrößert wird. Gegebenenfalls aus dem Keimkristall wachsende Versetzungen sind dabei in ihrem Wachstum gestoppt, und zwar dadurch, dass sie an die Oberfläche des dünnen stabförmigen Teiles 7 gelangen. Ein weiterer Anwuchs ist somit versetzungsfrei.

Infolge der Herabsetzung der Temperatur der Schmelze und infolge der Abnahme der Geschwindigkeit, in diesem Falle auf 3 mm/min., wird der Durchmesser allmählich vergrößert, so dass ein konischer versetzungsfreier Teil 8 gebildet wird. Wenn ein Durchmesser von 23 mm erhalten ist, wird die Speisung der Hochfrequenzspule derart nachgeregelt, dass ein stabförmiger Teil konstanten Durchmessers anwächst, wobei die Aufziehgeschwindigkeit auf 3 mm/min. gehalten wird. Auf diese Weise wird ein stabförmiger Teil 9 aus einkristallinem Silicium gebildet, der auf übliche Weise durch Unterteilung senkrecht zu der Stabachse zu für Ausgangsmaterial bei der Herstellung



von Halbleiteranordnungen geeigneten Scheiben verarbeitet werden kann. Bei Untersuchung der Scheiben durch Aetzung der Oberfläche mit einem anisotropen Aetzmittel ergab sich, dass der hergestellte stabförmige Einkristall 9 sowohl konglomeratenfrei als auch versetzungsfrei war.

Auf die bereits im vorangehenden Beispiel beschriebene Weise, aber unter Verwendung einer Atmosphäre, die lediglich aus reinem Argon bestand und somit keinen Wasserstoff enthielt, wurde ein stabförmiger Teil 9 erhalten, in welchem Teil bei einer Röntgenuntersuchung ebenfalls keine Versetzungen gefunden wurden; es stellte sich aber heraus, dass die aus diesem Teil erhaltenen Scheiben bei Aetzung mit einer anisotropen Aetzflüssigkeit Aetzgruben aufweisen, die auf das Vorhandensein von Leerstellenkonglomeraten deuteten, und zwar in Mengen, die nicht sichtbar von solchen Mengen in versetzungsfreien Kristallen verschieden waren, die in einem gleichen Gas und unter entsprechenden Bedingungen, aber unter Anwendung einer Aufziehgeschwindigkeit von weniger als 2 mm/min., erhalten waren.

Auf die bereits im vorangehenden Beispiel

beschriebene Weise, aber unter Verwendung einer Aufziehgeschwindigkeit von 1 mm/min. zum Anwachsen des dicken stabförmigen Kristallteils, wurde ein Stabteil 9 erhalten, der versetzungsfrei war, aber der, wie eine anisotrope Aetzuntersuchung der daraus erhaltenen Scheiben ergab, nicht konglomeratenfrei war, trotz des Vorhandenseins von Wasserstoff in der angewendeten Atmosphäre beim Kristallisieren.

Es stellte sich heraus, dass in einem auf entsprechende Weise bei 2 mm/min. erhaltenen Stabteil 9 unter Verwendung der wasserstoffhaltigen Atmosphäre noch durch anisotropes Aetzen nachweisbare Konglomeraten vorhanden waren, die aber in wesentlich niedrigeren Konzentrationen auftraten.

Es sei noch bemerkt, dass bekanntlich beim Konstanthalten der Aufziehgeschwindigkeit dennoch Schwankungen in der Kristallisationsgeschwindigkeit auftreten können, die umso stärker sind, je nachdem die Schwankungen im Speisestrom für die Hochfrequenzspule und/oder Abweichungen in der Symmetrie der thermischen Bedingungen beim Kristallisieren grösser sind. Es dürfte einleuchten, dass bei starken Schwankungen der Kristallisationsgeschwindigkeit die Möglichkeit besteht, dass auch bei Aufziehgeschwindigkeiten oberhalb

2 mm/min. örtlich kein konglomeratenfreies Material erhalten wird. Insbesondere können, wenn man mit Geschwindigkeiten gerade oberhalb 2 mm/min. gearbeitet hat, Konglomeraten auftreten, die durch anisotropes Aetzen nachgewiesen werden können. Trotzdem kann im ungünstigsten Falle dennoch eine angemessene Ausbeute an konglomeratenfreien Scheiben erhalten werden. Bei den angegebenen Anwuchsbedingungen, die in bezug auf die Wachstumsschwankungen noch wohl der Verbesserung fähig sind, kann bei einer Aufziehgeschwindigkeit von 2,5 mm/min. ein über seine ganze Länge konglomeratenfreier Kristallteil 9 erhalten werden.

Es sei noch bemerkt, dass im vorliegenden Falle unter konglomeratenfrei die Abwesenheit durch anisotropes Aetzen nachweisbarer Konglomeraten zu verstehen ist. Dies bedeutet nicht, dass es ausgeschlossen ist, dass noch Anhäufungen vorhanden sind, die derart klein sind, dass sie mit anisotropem Aetzen nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Es lässt sich aber erwarten, dass der Einfluss auf die Bildung von Aetzgruben mehr oder weniger dem Einfluss auf die elektrischen und etwaigen anderen physikalischen Eigenschaften des Halbleitmaterials analog ist, das heisst, dass der Einfluss, den Anhäufungen, die sicht-

5/1

bare Aetzgruben hervorrufen können, auf diese Eigenschaften ausüben, in bezug auf den Einfluss, den die nicht durch Aetzung zu detektierenden Anhäufungen auf diese Eigenschaften ausüben, gross sein wird. Bei Untersuchung des vorerwähnten versetzungsfreien und konglomeratenfreien Siliciums mit Hilfe eines genaueren Detektionsverfahrens lässt sich in gewissen Fällen sogar das Vorhandensein sehr kleiner Anhäufungen feststellen. Dieses Verfahren besteht darin, dass Kupfer bei niedriger Temperatur diffundiert wird und die auf diese Weise mit Kupfer dotierten einkristallinen Scheiben einer Röntgenuntersuchung unterworfen werden. In dem nach dem Beispiel erhaltenen Kristallteil 9, bei dem also eine Aufziehgeschwindigkeit von 3 mm/min. verwendet wurde, werden in gewissen Scheiben noch äusserst kleine Punkte gefunden, die auf das Vorhandensein von Leerstellenanhäufungen einer viel geringeren Grössenordnung als die obenbeschriebenen durch anisotrope Aetzung nachweisbaren Anhäufungen deuten. Auch wurden Stabteile hergestellt, die solche kleinen Anhäufungen gar nicht enthielten, während sie übrigens versetzungsfrei und konglomeratenfrei waren.

Es sei noch bemerkt, dass der Einfluss dieser sehr kleinen Anhäufungen auf die elektrischen

und gegebenenfalls anderen physikalischen Eigenschaften in bezug auf den Einfluss der leicht detektierbaren Konglomeraten gering sein wird. Das Vorhandensein dieser beiden Typen Anhäufungen liesse sich wie folgt erklären. Die grossen Anhäufungen werden rings um Kerne gebildet, die aus je einer Leerstelle mit einer verhältnismässig grossen Anzahl von Sauerstoffatomen, Z.B. drei oder mehr, bestehen. Die Stabilität der Sauerstoff-Leerstellen-Komplexe ist grösser, je nachdem die Anzahl von Sauerstoffatomen im Komplex grösser ist. Bei Abkühlung eben kristallisierten versetzungsfreien Materials werden zunächst diejenigen Sauerstoff-Leerstellen-Komplexe gebildet, die die höchste Stabilität aufweisen, weil das Kristallmaterial während der Abkühlung zunächst einen Bereich durchläuft, in dem Komplexe von Leerstellen mit einer geringen Anzahl von Sauerstoffatomen, z.B. 1 oder 2 Sauerstoffatomen, noch nicht stabil sind. Es ist möglich, dass Komplexe aus einer Leerstelle mit z.B. 1 bis 2 Sauerstoffatomen bei niedrigerer Temperatur dennoch gebildet werden, aber die eher gebildeten Kerne, die bereits zu Anhäufungen ausgewachsen sind, haben eine höhere Affinität für Leerstellen, so dass hauptsächlich diese Anhäufungen weiter zu grösseren Anhäufungen auswachsen werden, die sichtbare Aetzgruben bei anisotroper

Aetzung hervorrufen können. Gegebenenfalls vorhandene Kerne aus einer Leerstelle mit wenig Sauerstoff erhalten infolgedessen nicht die Möglichkeit so weit auszuwachsen, dass sie durch Kupferdotierung (auch als "Kupferdekoration" bezeichnet) und durch Röntgenuntersuchung (in diesem Falle als "Röntgentopographie" bezeichnet) sichtbar gemacht werden können.

Durch das Vorhandensein von Wasserstoff und bei genügender Abkühlungsgeschwindigkeit sind die verringerten Mengen nicht durch Wasserstoff gebundener, auch als "freie Sauerstoffatome" bezeichneter Sauerstoffatome in ungenügender Masse in der Gelegenheit, Komplexe einer Leerstelle mit viel Sauerstoff zu bilden. Es ist aber möglich, dass die verbleibende Menge an zur Verfügung stehendem Sauerstoff bei niedrigerer Temperatur noch genügende Zeit und Beweglichkeit hat, um z.B. einen Komplex einer Leerstelle mit 2 Sauerstoffatomen zu bilden. Dabei ist die Begegnungsmöglichkeit viel grösser. Da nun Komplexe einer Leerstelle mit viel Sauerstoff fehlen, sind die Komplexe mit wenig Sauerstoff in der Gelegenheit, mehr Leerstellen einzufangen. Infolge der verhältnismässig niedrigen Temperatur, bei der die "kleinen" Kerne (mit wenig Sauerstoff) sich gebildet haben, ist die Anzahl zur

Verfügung stehenden Leerstellen zur Bildung von Anhäufungen bereits derart herabgesetzt, dass diese Kerne nur zu kleinen Anhäufungen auswachsen können, die sich durch anisotrope Aetzung nicht, sondern sich durch "Kupferdekoration" und "Röntgentopographie" noch gerade nachweisen lassen. Bei Anwendung von Wasserstoff und einer genügend grossen Abkühlungsgeschwindigkeit wird aber auch die Bildung der Komplexe mit einer geringen Anzahl von Sauerstoffatomen unterdrückt.

Obgleich sich das obenbeschriebene Beispiel auf die Verwendung von Silicium bezieht, ist es einleuchtend, dass die oben angeführten Erwägungen auch für andere schmelzbare Halbleitermaterialien, wie Germanium oder  $A^{III}B^V$ -Verbindungen, zutreffen können, weil diese Materialien ebenfalls eine Affinität für Sauerstoff haben und sich bei der Beseitigung von Sauerstoff ähnliche Schwierigkeiten ergeben, während das in bezug auf Sauerstoff sehr kleine Wasserstoffatom grosse Diffusionsmöglichkeiten hat und für alle Materialien der gleiche Mechanismus der Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff gilt.

Insb sonder s i b merkt, dass Germanium, gleich wie Silicium, ein l m n t r r Halbl iter mit inem

gleichen Gitteraufbau ist. Ferner sind Silicium und Germanium mit-einander chemisch verwandt, während Sauerstoff in Germanium eine ähnliche Infrarotabsorption, aber nun bei 11  $\mu$ m, gibt, was auf ein entsprechendes Verhalten von Sauerstoff in den beiden Halbleitermaterialien deutet. Ferner ist die Wanderungsenergie von Leerstellen etwa gleich der in Silicium, d.h. etwa 0,3 eV.



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus schmelzbarem Halbleitermaterial, insbesondere Silicium oder Germanium, mit einem stabförmigen versetzungsfreien Teil mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch gerichtete Erstarrung aus einer Schmelze des Halbleitermaterials in einer praktisch sauerstofffreien Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Anwendung von Massnahmen zur Vermeidung von Versetzungen beim Anwachsen des stabförmigen Kristallteiles mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch Anwendung einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre in Verbindung mit einer genügend hohen Kristallwachsgeschwindigkeit die Bildung von Leerstellen-Sauerstoff-Komplexen, die als Keimungskerne bei der Bildung von Leerstellenkonglomeraten wirken, derart unterdrückt wird, dass der anwachsende stabförmige dislokationsfreie Kristallteil konglomeratenfrei ist.

2. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls aus Silicium mit einem stabförmigen, versetzungsfreien Teil mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm durch gerichtete Erstarrung aus einer

Siliciumschmelze in einer praktisch sauerstofffreien Atmosphäre unter Verwendung von Massnahmen zur Vermeidung von Versetzungen beim Anwachsen des stabförmigen Kristallteiles mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Atmosphäre Wasserstoff enthält und dass zum Anwachsen des versetzungsfreien stabförmigen Kristallteiles mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm eine Verschiebungsgeschwindigkeit des anwachsenden Kristalls in bezug auf die Schmelze von mehr als 2 mm/min. verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verschiebungsgeschwindigkeit von mindestens 2,5 mm/min. verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verschiebungsgeschwindigkeit von höchstens 15 mm/min. für den Teil mit einem Durchmesser von mindestens 1 cm verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wasserstoffdruck von mindestens 0,02 Atm. verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wasserstoffdruck von mindestens 0,05 Atm. verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffdruck höchstens 0,3 Atm. beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Atmosphäre aus Edelgas mit mindestens 5 Vol.-% Wasserstoff mit insgesamt etwa atmosphärischem Druck verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Einkristall durch ein tiegelfreies Zonenschmelzverfahren erhalten wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass von einem versetzungsfreien Keimkristall ausgegangen wird.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an dem Keimkristall zunächst ein Teil mit einem Durchmesser von weniger als 1 cm, z.B. höchstens 5 mm, bei einer Verschiebungsgeschwindigkeit des Keimkristalls in bezug auf die Schmelze von mindestens 10 mm/min.

2147514

-35-

PHN 5174

angewachsen wird, wonach der Durchmesser vergrößert wird.

12. Durch ein Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche erhaltener Einkristall.

13. Halbleiteranordnung mit einkristallinem Halbleitermaterial aus einem Einkristall nach Anspruch 12.

14. Photoempfindliche Auftreffplatte nach Anspruch 13.

.....

209814/1504

**36**  
Leerseite

12 g 17-06 AT: 23.09.1971 OT: 30.03.1972

